Die
Elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids zu Saccharin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Löwe

aus Basel.

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1921.

Die
Elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids zu Saccharin.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde vorgelegt
der hohen philosophischen Fakultät der Universität Basel

von

Hans Löwe

aus Basel.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

BASEL
Buchdruckerei Emil Birkhäuser & Cie.
1921.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. *F. Fichter* und Dr. *H. Rupe.*

Basel, den 24. Mai 1921.

Prof. Dr. **A. H. Mohrmann,**
Dekan.

MEINEN LIEBEN ELTERN

IN DANKBARKEIT GEWIDMET.

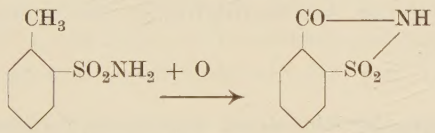
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548211_0285

Das Problem.

H. D. Law und *F. M. Perkin* einerseits und *Fr. Fichter* andrerseits haben mit ihren Mitarbeitern die elektrochemische Oxydation der Homologen des Benzols und weiterer Abkömmlinge systematisch studiert. Die Oxydation des o-Toluolsulfamids ist daher gewissermassen ein Glied in der Kette dieser Untersuchungen, die, mit der Stammsubstanz, dem Benzol, beginnend, sich auf immer kompliziertere Substitutionsprodukte ausgedehnt haben.

Das elektrochemische Saccharinproblem ist natürlich auch technisch von grossem Interesse. Die Oxydation des o-Toluolsulfamids zu Saccharin



wurde auf Grund der klassischen Untersuchungen von *Fahlberg* und *Remsen*[1]) bis vor kurzem ausschliesslich mit Kaliumpermanganat ausgeführt. Erst in allerletzter Zeit ist das Permanganat durch Chromsäure teilweise verdrängt worden.[2]) Gute Strom- und Stoffausbeuten vorausgesetzt, muss der elektrolytische Sauerstoff, was Billigkeit anbetrifft, diesen rein chemischen Oxydationsmitteln selbstredend überlegen sein.

Über die elektrochemische Saccharindarstellung bestehen bis heute nur drei Publikationen in Form von Patenten, nämlich:

D. R. P.	85 491	(1895)	*von Heyden*[3]).
E. P.	9 322	(1903)	*Barbier*[4]).
Schw. P.	78 277	(1918)	*Klages*[4]).

[1]) *C. Fahlberg* und *Ira Remsen* B. **12**, 469.

[2]) *Fahlberg* und *Remsen* gelang die Oxydation durch Chromsäure nicht (loco cit.)

[3]) *Friedländer* IV, 1263.

[4]) Sind nicht in die allgemeine Literatur übergegangen.

Die Patente *Barbier* und *Klages*[1]) wurden nicht in diese Untersuchungen einbezogen, weil sie mit dem elektrischen Strom unter Zusatz von Kaliumpermanganat, also nicht rein elektrochemisch, arbeiten.

Das *von Heyden*'sche Patent, betitelt „Verfahren zur Darstellung von Benzoësulfonimiden" gipfelt in der Erhebung folgenden Patentanspruches:

„Verfahren zur Herstellung von Benzoësulfonimiden, darin bestehend, dass man o-Toluolsulfamide der elektrolytischen Oxydation unterwirft."

Es wurde daher zum Ausgangspunkt der vorliegenden Arbeit genommen. Ihr Ziel lässt sich in folgenden Sätzen zusammenfassen. Es galt

1. zu prüfen, ob nach den Angaben des *von Heyden*'schen Patents wirklich Saccharin entsteht,

2. bei Nichtzutreffen von 1. die Gründe für die Nichtbildung des Saccharins zu erforschen und

3. auf Grund der aus 1. und 2. systematisch gewonnenen Erkenntnisse die für die Saccharinbildung günstigsten Bedingungen herauszuarbeiten.

---

[1]) Ich verdanke den Hinweis auf diese beiden Verfahren der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, sowie der Chemischen Fabrik vorm. Sandoz. Auch für die bereitwillige Überlassung des Ausgangsmaterials sei diesen beiden Firmen hier bestens gedankt.

Kapitel I.

Die Prüfung des von Heyden'schen Patents.

(Elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids in ätzalkalischer Lösung.)

Die Vorversuche wurden unter peinlichster Innehaltung der aus dem Patent ersichtlichen Versuchsdaten unternommen, nämlich:

Anolyt: 4,6 gr o-Toluolsulfamid gelöst in verdünnter Natronlauge zu einer 10-prozentigen o-Toluolsulfamidnatriumlösung mit 2 gr Natriumhydroxyd-Überschuss auf 100 cm^3 Lösung,

Katolyt: 15-prozentige Kaliumkarbonatlösung.

D_A: 0,92 Amp./cm^2 [1]) I: 4,2 Amp.

Über die Temperatur und über die grundlegende Frage des Elektrodenmaterials enthält das Patent auffallenderweise keine Angaben. So wurde zuerst unter Wasserkühlung mit langsam rührender Platinanode und Blei- oder Kupferkathode gearbeitet.

Oberfläche der Platinanode: 4,56 cm^2.

Der erste Versuch zeigte, dass die wünschbare Leitfähigkeit nur durch grösseren Alkaliüberschuss im Anolyten erreichbar ist. Derselbe wurde in der Folge dementsprechend erhöht und musste auch im Verlauf der Elektrolysen ständig ergänzt werden. Die Strommenge wurde variiert zwischen der zur Saccharinbildung theoretischen (4,3 Amphrs.) und etwa dem sechsfachen dieses Betrages (25,8 Amphrs.). Während bei einer Strommenge von 4,3 Amphrs.

[1]) Batteriespannung in allen Versuchen der Arbeit 12 Volt.

nach der Elektrolyse und folgendem Ansäuern mit Schwefelsäure reichlich unverändertes Sulfamid abfiltriert werden konnte, war dieses nach 25,8 Amphrs. fast völlig aufoxydiert. Die Anodenflüssigkeit war stets stark braun gefärbt. Es war nun auffallend, dass bei allen möglichen Trennungsmethoden, die in Erwartung der verschiedensten Körperklassen, wie Saccharin, Carbonsäuren, Sulfosäuren, Sulfocarbonsäuren und Phenolen versucht wurden, derartige Produkte nie in Substanz fassbar waren. Wohl gelang es, die Anwesenheit phenolartiger Körper und Harze durch Eisenchloridreaktionen und Alkalilöslichkeit, das mögliche Vorhandensein von Spuren Saccharin durch den süssen Geschmack nachzuweisen; jedoch waren sichtbare oder wägbare Mengen wohl charakterisierbarer Stoffe nicht isolierbar; und das Sulfamid, welches nie quantitativ herausgeschafft werden konnte, machte sich überall hemmend bemerkbar.

Aber eine Beobachtung wies den Weg für weitere Untersuchungen: Der angesäuerte Anolyt gab mit Bariumchlorid einen starken Niederschlag von Bariumsulfat. Das deutete darauf hin, dass der elektrolytische Sauerstoff auf das Sulfamid tiefgreifend abbauend gewirkt hatte. Daher gab es nur einen Weg, um Klarheit in den Reaktionsverlauf zu bringen, die Messung des Verhältnisses der Abbauprodukte zur aufgewandten Strommenge. Von diesen Abbauprodukten war natürlich das Sulfat am leichtesten und exaktesten bestimmbar. Nur diese Methode konnte auch das Fehlen greifbarer, charakteristischer Oxydationsprodukte eventuell erklären.

Beziehung zwischen Strommenge und gebildetem Sulfat.

Versuchsbedingungen:

Anolyt: 4,6 gr o-Toluolsulfamid auf 50 cm^3 Lösung plus 8 gr Gesamt-Ätznatron.

Katolyt: 50 oder 60 cm^3 Sodalösung mit je 1 gr wasserfreier Soda auf 10 cm^3 Lösung.

Anode: Platinblech, langsam rotierend, Oberfläche 4,56 cm^2.

Kathode: Für die Versuche mit D_A: ca. 0,51 Amp./cm^2 ein um die Tonzelle gewundener Bleidraht; für die Versuche mit D_A: ca. 1,0 Amp./cm^2 ein schmales, auf einer Seite stehendes Kupferblech (sodass nur die halbe Oberfläche der Anode arbeiten kann).

Die Strommenge wurde mit einem Kupfercoulometer gemessen. Es musste genau darauf geachtet werden, ausser der Elektrolysendauer alle Faktoren konstant zu halten. Überall wurde unter Wasserkühlung gearbeitet. Während die angewandte Natronlauge sulfatfrei war, musste die Sulfatverunreinigung der Soda quantitativ festgelegt und nachher in Abzug gebracht werden; denn es stellte sich heraus, dass durch Diffusion und durch Ionenwanderung dem Anolyten erhebliche Sulfatmengen zuwandern, die nicht vernachlässigt werden dürfen. Während die Bariumsulfatbestimmungen im Katolyten nach den bekannten Methoden der analytischen Chemie durchgeführt werden konnten, mussten bei denjenigen im Anolyten gewisse Vorsichtsmassregeln beobachtet werden. Der Anolyt wurde zuerst mit Salzsäure angesäuert, wobei das unveränderte Sulfamid sehr voluminös zum grössten Teil ausfiel. Dann wurde auf ca. 350 cm^3 mit Wasser verdünnt, aufgekocht, wobei alles Sulfamid in Lösung ging, mit siedender Bariumchloridlösung gefällt und über Nacht stehen gelassen. Zum Wiederauflösen des auskristallisierten Sulfamids wurde am folgenden Tage wieder aufgekocht und filtriert. Vorsichtshalber musste das Bariumsulfat vor der Wägung noch mit Schwefelsäure abgeraucht werden, da beim Glühen Reduktionswirkungen durch Sulfamid, welches dem Niederschlag anhaften kann, nicht ausgeschlossen sind.

Bei sämtlichen Elektrolysen wurde mit steigender Strommenge eine stets zunehmende Färbung des Anolyten von farblos über gelb bis dunkelbraun beobachtet, wohl durch gebildete Humussubstanz hervorgerufen. Mit grösster Aufmerksamkeit musste durch Regulierung des Widerstandes darauf geachtet werden, dass die Stromstärke stets konstant blieb. Andernfalls beobachtet man nach Beginn der Elektrolyse während ca. einer Minute ein Sinken der Stromstärke um ca. 0,5 Amp., nach weiteren drei Minuten wieder ein Ansteigen. Das ist dadurch erklärlich, dass sich die Anode erst langsam polarisiert. Nach ca. einer halben Stunde kann durch die Alkaliverarmung des Anolyten ein neues Sinken eintreten. Dem muss im äussersten Falle durch weiteren Natronlaugezusatz abgeholfen werden, was natürlich durch die dadurch entstehende Konzentrationsveränderung nicht von Vorteil ist.

Hier seien die gefundenen Zahlen tabellarisch angeführt:

Quantitative Versuche über das Verhältnis von Strommenge und SO_4''-Bildung.

Tabelle I für D_A = ca. 1 Amp./cm².

Versuch No.	Dauer in Stunden	Cu im Coulometer gr	D_A	Amp.-Min.	Ba SO_4 Anolyt gr	Ba SO_4 Katolyt gr	Ba SO_4 Verunr. Katolyt gr	$BaSO_4$ gesamt gr	$BaSO_4$ ber. für Proportionalität von Strom- u. Sulfatmenge gr	Sulfamid regeneriert (rohe Wägung) gr
1	½St.	1,3874	1,024	**70**	0,1813	0,0100	0,0127	**0,1786**	0,1786	4,2
2	1 St.	2,7428	1,014	**139**	0,2874	0,0078	0,0127	**0,2825**	0,3532	3,2
3	2 St.	5,5410	1,024	**280**	0,4366	0,0121	0,0127	**0,4360**	0,7138	1,8

Tabelle II für D_A = ca. 0,51 Amp./cm².

Versuch No.	Dauer in Stunden	Cu im Coulometer gr	D_A	Amp.-Min.	Ba SO_4 Anolyt gr	Ba SO_4 Katolyt gr	Ba SO_4 Verunr. Katolyt gr	Ba SO_4 gesamt gr	Ba SO_4 ber. für Proportionalität von Strom- u. Sulfatmenge gr	Sulfamid regeneriert (rohe Wägung) gr
4	½St.	1,3780	0,509	**70**	0.1814	0,0128	0,0222	**0,1720**	0,1720	3,9
5	1 St.	2,8074	0,519	**142**	0,2808	0,0073	0,0186	**0,2695**	0,3507	3,1
6	2 St.	5,5650	0,514	**282**	0,4355	0,0078	0,0186	**0,4247**	0,6951	2,2

Wie ersichtlich, erweisen sich die für D_A: ca. 1,0 Amp./cm² gefundenen Gesamtmengen Bariumsulfat um ca. 2,5—4,5% (3,9% für 0,5 Stunden; 4,5% für 1 Stunde; 2,5% für 2 Stunden) höher als die korrespondierenden Werte für D_A: ca. 0.51. Die Grössen der anodischen Stromdichten sind übrigens nicht willkürlich gewählt, sondern entsprechen annähernd den in der Patentschrift angegebenen.

Welche Konsequenzen haben wir nun aus diesen Zahlen zu ziehen? Es zeigt sich, dass keine Proportionalität zwischen Strommenge und erhaltenem Bariumsulfat bei verschiedener Versuchsdauer besteht, sondern, je länger die Elektrolyse dauert, um so kleiner wird die der Strommengeneinheit entsprechende Bariumsulfatmenge. Das hat seinen Grund in dem mit der Dauer sich vergrössernden Konzentrationsabfall des Anolyten. Ein solcher beeinträchtigt erfahrungsgemäss stets die Stromausbeute. Will man daher die gefundenen Werte mit verschiedenen Hypothesen der Abbaumöglichkeit des Sulfamids durch den elektrolytischen Sauerstoff in Vergleich setzen, — und das ist ja das Ziel dieser Untersuchungen — so muss man die Tabellen für ganz kleine Strommengen extrapolieren. Nur hier wird die Stromausbeute

annähernd 100% betragen. Diese Extrapolation ist nun auf Millimeterpapier vorgenommen worden und ergab:

Es entsprechen bei einer anod. Stromdichte von ca. 1 Amp./cm²:

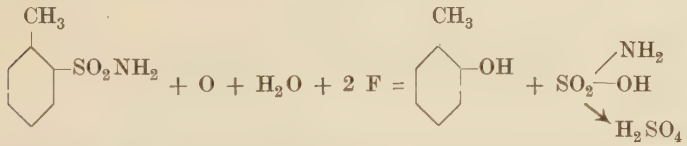
5 Amp.-Min.: 0,023 gr Bariumsulfat
10 „ : 0,045 gr „

Bei einer anod. Stromdichte von ca. 0,5 Amp./cm²:

5 Amp.-Min.: 0,015 gr Bariumsulfat
10 „ : 0,033 gr „

Wir wollen nun diese Werte in Beziehung setzen zu andern, die sich aus den am ehesten denkbaren Oxydationshypothesen errechnen lassen. Was mit dem Stickstoff geschieht, soll noch nicht in die Betrachtung einbezogen werden. Dies folgt weiter unten und ist auch für die jetzt vorzunehmende Berechnung noch ziemlich belanglos.

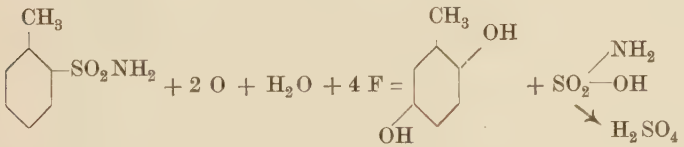
Oxydationsannahmen:

1. 

Einfache Verdrängung der Sulfogruppe durch Hydroxyl.

Es müssen

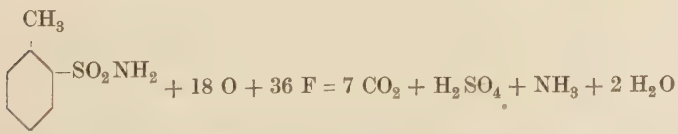
10 Amp.-Min. 0,72 gr $BaSO_4$ entsprechen.

2. 

Verdrängung der Sulfogruppe und Kernoxydation.

Es müssen

10 Amp.-Min. 0,36 gr $BaSO_4$ entsprechen.

3. 

Gänzliche Oxydation des Kerns, Erhaltung des Ammoniaks.

Es müssen

5 Amp.-Min. 0,020 gr $BaSO_4$
10 „ 0,040 gr $BaSO_4$ entsprechen.

4. $+ 19\frac{1}{2}\ O + 39\ F = 7\ CO_2 + \frac{1}{2}\ N_2 + H_2SO_4 + 3\frac{1}{2}\ H_2O$

Gänzliche Oxydation des Kerns, Oxydation des Ammoniaks.

Es müssen

5 Amp.-Min. 0,0185 gr $BaSO_4$
10 „ 0,037 gr $BaSO_4$ entsprechen.

Daraus folgt: Die gefundenen Bariumsulfatwerte stehen mit den nach Hypothese 3. und 4. errechneten in ziemlich guter Übereinstimmung.

Also gibt unter den angewandten Stromdichten an Platinanoden die elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids in ätzalkalischer Lösung völligen Abbau des Kerns. Eine gute Saccharinbildung oder Bildung anderer Oxydationsprodukte in fassbarer Menge ist durch diese zahlenmässigen Verhältnisse ausgeschlossen.

Ammoniak, welches sich nach Hypothese 3. bilden sollte, konnte nicht nachgewiesen werden. Vermutlich entsteht es doch, wird aber, wie *G. Oesterheld*[1]) gezeigt hat, anodisch sofort zu Ammonnitrit oxydiert. Dieses zerfällt bei der an der Anode stets herrschenden hohen Temperatur weiter in Stickstoff und Wasser. Das ergibt letztendlich doch den Abbau nach Hypothese 4.

Weitere Versuche in dieser Richtung wurden noch mit Nickel- und Kupferanoden angestellt. Oxydiert wurden dabei in erster Linie die Anoden selbst, trotzdem sie in alkalischer Lösung passiv sein sollten. Das Hauptprodukt war wieder Sulfation. Ferner liess sich am Nickel Nitration, am Kupfer Nitrition nachweisen. Es muss somit vom Anodenmaterial abhängen, wie weit der Stickstoff oxydiert wird. Dies tritt auch bei allen später folgenden Variationen zutage. Daneben konnten Spuren Saccharin durch den süssen Geschmack noch undeutlich erkannt werden.

In der Form also, wie die elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids im D.R.P. 85 491 geschildert ist, tritt eine durchaus andere und nur ungünstige Reaktion ein: Völlige Zerstörung

[1]) *G. Oesterheld*, Z. f. anorg. Ch. **86**, 105 (1914).

der organischen Substanz und Bildung von Schwefelsäure resp. Sulfat. Das ist nicht überraschend: denn ätzalkalische Elektrolyten sind selten geeignet, aus aromatischen Verbindungen einfache Oxydationsprodukte zu liefern; da sehr häufig der anodische Sauerstoff Hydroxylierung des Benzolkerns veranlasst, so ist die Zerstörung der entstandenen ein- und mehrwertigen Phenole durch Oxydation in alkalischer Lösung leicht verständlich. So wie das Patent dasteht, ist es ein Beispiel der so häufigen, leichtfertigen Behauptungen der älteren Literatur über elektrochemische Oxydation, wo die spezifische und sehr intensive Wirkung des anodischen Sauerstoffs gar nicht berücksichtigt wird, sondern, wo man einfach von der Voraussetzung ausgeht, eine Anode wirke wie jedes beliebige chemische Oxydationsmittel.

Kapitel II.

Die Oxydation des o-Toluolsulfamids in schwefelsaurer Lösung und ihre Konsequenzen.

Nach dem radikalen Angriff, den der elektrochemische Sauerstoff in ätzalkalischer Lösung gezeigt hatte, war der Übergang zu einem sauren Elektrolyten das Nächstliegende. Die bisher bekannten Oxydationen von Toluol zu Benzaldehyd und von einzelnen substituierten Toluolen zu den entsprechenden Carbonsäuren sind alle in saurer Lösung ausgeführt.

A) *Versuche zur Isolierung typischer Oxydationsprodukte.*

In der Kälte ist o-Toluolsulfamid in Wasser und verdünnter Schwefelsäure sehr wenig, in der Wärme dagegen viel leichter löslich. Da nun Depolarisationsvermögen und Löslichkeit eines Körpers im Elektrolyten in enger Beziehung zueinander stehen, wurde zunächst eine Bestimmung der Löslichkeit des o-Toluolsulfamids in verdünnter Schwefelsäure unternommen. Sie ergab: Bei 50° sind in 50 cm^3 2-n Schwefelsäure 0,15 gr o-Toluolsulfamid löslich.

Diese Löslichkeit sollte eine ansehnliche Angreifbarkeit des o-Toluolsulfamids durch den anodischen Sauerstoff garantieren.

Daraufhin wurden Vorversuche unter folgenden Bedingungen angesetzt:

Anolyt: 4,6 gr o-Toluolsulfamid in 100 cm^3 2-n Schwefelsäure.
Katolyt: 2-n Schwefelsäure.
Anode: Platindrahtnetz (Oberfläche 50 cm^2).
Kathode: Bleizylinder.
D_A: 0,05–0,1 Amp./cm^2; Strommenge: 6–12 Amp.-Std.; t: ca. 60°
I: 2,5—5 Amp.

Kathoden- und Anodenraum waren durch eine Tonzelle getrennt, und kräftiges Rühren im Anodenraum sorgte für die Suspension der ungelösten Anteile des Sulfamids. Die anodischen Stromdichten wurden anfangs absichtlich klein gewählt, in der Hoffnung, dadurch die Heftigkeit der Oxydation zu mildern. Es konnte stets unverändertes Sulfamid abfiltriert werden. Seine Gegenwart bis zum Schluss gewährt die Aufrechterhaltung der ursprünglichen Konzentration und schützt vor zu weitgehender Oxydation. Im stets braun gefärbten Elektrolyten liess sich sofort *Ammoniak* qualitativ nachweisen. Somit musste also ein Angriff am Stickstoff der Sulfamidogruppe, wenn nicht sogar ein Herauswerfen der Sulfogruppe vor sich gegangen sein. Es war somit die Frage zu entscheiden: Macht der elektrolytische Sauerstoff das Ammoniak frei oder die grosse an der Anode sich einstellende Schwefelsäurekonzentration verbunden mit der dort stets herrschenden hohen Temperatur? Zu diesem Zwecke wurden je 4,6 gr o-Toluolsulfamid unter Rückfluss während zwei Stunden in Schwefelsäure steigender Konzentration zum Sieden erhitzt. Während 10-, 20- und 40-prozentige Schwefelsäure das Sulfamid unverändert liessen, trat mit 60-prozentiger Schwefelsäure Verseifung ein. Somit bestand die Möglichkeit, die anodische Schwefelsäureanreicherung für eine Verseifung verantwortlich zu machen, und es ergab sich die Aufgabe, zu untersuchen, ob nicht durch Anwendung weniger konzentrierter Schwefelsäure der Angriff des Stickstoffs zu vermindern oder ganz zu verhindern wäre. In dieser Richtung wurden folgende Voruntersuchungen durchgeführt.

1. Versuch:

Anolyt: 4,6 gr o-Toluolsulfamid in 100 cm^3 4-n Schwefelsäure.
Katolyt: 4-n Schwefelsäure.
Anode: Platinblech (Oberfläche 16 cm^2).
Kathode: Bleizylinder.

D_A: 0,05 Amp./cm²; I: 0,8 Amp.
T: 5 Stunden; t: ca. 60°.

Sulfamid unverändert regeneriert	2,5 gr
also Sulfamid verändert	2,1 gr
Ammoniak überdestilliert in n-Salzsäure . .	20 cm³
zurücktitriert mit n-Natronlauge	15,75 cm³
also verbraucht n-Salzsäure	4,25 cm³
das entspricht gefundenen Ammoniak . . .	0,072 gr
2,1 gr verseiftes Sulfamid geben aber theoretisch Ammoniak	0,208 gr
also sind mit 4-n Schwefelsäure vom veränderten Sulfamid verseift worden	*34,6* %.

2. Versuch:

Anolyt: 4,6 gr o-Toluolsulfamid in 100 cm³ 0,25-n Schwefelsäure
Katolyt: 0,25-n Schwefelsäure
sonstige Bedingungen gleich wie beim ersten Versuch.

Sulfamid unverändert regeneriert	2,7 gr
also Sulfamid verändert	1,9 gr
Ammoniak überdestilliert in 0,5-n Salzsäure .	20 cm³
zurücktitriert mit 0,5-n Natronlauge . . .	14,05 cm³
also verbraucht 0,5-n Salzsäure	5,95 cm³
das entspricht gefundenen Ammoniak . . .	0,051 gr
1,9 gr verseiftes Sulfamid geben aber theoretisch Ammoniak	0,188 gr
also sind mit 0,25-n Schwefelsäure vom veränderten Sulfamid verseift worden . . .	*27,1* %.

Daraus folgt: Eine Verminderung der Schwefelsäurekonzentration (im obigen Falle im Verhältnis 16:1) ist nicht imstande, die Ammoniakbildung erheblich herabzusetzen. Es muss sogar aus den obigen Bilanzen im Gegenteil gefolgert werden, dass ein weiterer Anteil des fehlenden Stickstoffs elementar oder in Form von Stickstoffoxydul entweicht. Jedenfalls kann, weil verändertes Sulfamid und gefundenes Ammoniak in keiner Beziehung zueinander stehen, von einer einfachen Verseifung nicht gesprochen werden. Wie der Angriff des Stickstoffs tatsächlich einsetzt, sei erst weiter unten untersucht.

In den präparativen Versuchen musste, wenn wenigstens die Bildung des Ammoniaks teilweise auf Verseifung beruht, beim

Trennungsgang zur Isolierung von Produkten auf die Möglichkeit der Bildung von Sulfosäuren besonders Bedacht genommen werden. Zur Beschaffung von genügend Oxydationsprodukt wurde weiterhin eine Elektrolysenserie unter folgenden Bedingungen angesetzt:

Anolyt: 4,6 gr o-Toluolsulfamid in 100 cm^3 0,5-n Schwefelsäure.
Katolyt: n-Schwefelsäure.
Anode: Platindrahtnetz (Oberfläche 50 cm^2).
Kathode: Zylindrisches Bleiblech.
D_A: 0,05 Amp./cm^2; T: 6—8 Stunden; t: ca. 60°.
I: 2,5 Amp.

Die Anolytschwefelsäure wurde absichtlich möglichst verdünnt gewählt, um, wie das Folgende ergibt, die Isolierung von Sulfosäuren bequemer zu gestalten. Später wurden jedoch Kathoden- und Anodenraum nicht mehr getrennt (als Kathode ein rotierender Bleikolben benützt), um womöglich durch den kathodischen Wasserstoff eine zu weitgehende Oxydation und völligen Abbau zu verhindern. Der stark braungefärbte Elektrolyt gab eine deutliche Eisenchloridreaktion von dunkelroter Farbe, wurde nach Abkühlung und Auskristallisieren des unveränderten Sulfamids von diesem abfiltriert und erschöpfend ausgeäthert. Nach dem Abdestillieren des Äthers verblieb eine geringe Menge einer braun gefärbten Schmiere, welche mit der Zeit teilweise erstarrte und eine intensiv blaugrüne Eisenchloridreaktion gab. Sie reagierte auf Lackmus sauer und zeigte deutlich süssen Geschmack. Es wurde deshalb zuerst versucht, aus den ätherischen Rückständen von 10 derartigen Elektrolysen Saccharin zu isolieren. Dieses war, da es ja in kleinen Mengen vorzuliegen schien, am ehesten in Form des von *Noyes*[1]) zuerst dargestellten Silbersalzes fassbar. Zuerst musste jedoch das Saccharin noch vom Sulfamid getrennt werden, welches durch blosses Ansäuern nicht quantitativ ausgeschieden werden konnte.

Demnach gestaltet sich die Aufarbeitung des gesamten Rückstandes wie folgt: Er wird mit wenig 2-n Ammoniak kräftig durchgeschüttelt. Sulfamid bleibt ungelöst und kann direkt abfiltriert werden. Im Filtrat liegt neben Saccharin noch ein Gemisch geringer Mengen phenolartiger Oxydationsprodukte vor, welche sich durch Eisenchloridreaktionen erkennen lassen. Diese sind, da sie sich ja bei fast allen elektrochemischen Oxydationen aromatischer

[1]) *W. A. Noyes*, Am. VIII, 183, (1886).

Körper bilden, also für das Sulfamid nicht charakteristisch sind, nicht näher untersucht worden, besonders da sie sich als stickstoff- und schwefelfrei erwiesen haben. Immerhin scheint *Brenzkatechin*, nachgewiesen durch die typisch grüne Eisenchloridreaktion, zu überwiegen. Hydrochinon ist nicht vorhanden. Zur Trennung des Saccharins von diesen Phenolen wird die Lösung wieder angesäuert, ausgeäthert und der Äther abdestilliert. Den verbleibenden Rückstand löst man in Wasser und fällt sodann die Phenole nacheinander mit neutralem und basischem Bleiazetat. Der neutrale Bleiazetatniederschlag hinterlässt nach der Zersetzung mit Schwefelwasserstoff nur Spuren einer gelben Schmiere, welche mit Eisenchlorid Grünfärbung gibt (Brenzkatechin). Aus dem basischen Bleiazetatniederschlag erhält man bei der gleichen Operation einen ebenfalls minimen Rückstand, der blaugrüne Eisenchloridreaktion zeigt. Die von den Phenolen nunmehr getrennte Saccharinlösung wird mit Schwefelwasserstoff vom überschüssigen Blei befreit, auf ein kleines Volumen eingeengt und mit einer konzentrierten Silbernitratlösung in der Kälte Saccharinsilber gefällt.

Man bekommt auf diese Weise *0,365 gr Saccharinsilber*
entsprechend *0,230 gr Saccharin.*

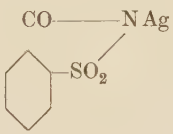
Von 46 gr Ausgangsmaterial sind 22 gr regeneriert worden.

Also beträgt die *Saccharinausbeute 0,89%*.

Analyse des Saccharinsilbers.

Der Körper wird bei 80° bis zu konstantem Gewicht getrocknet, sodann im Tiegel geglüht und das zurückbleibende Silber zur Wägung gebracht.

Substanz angewandt:	*0,1177 gr*
gefunden Ag	*0,0436 gr*
entsprechend	*37,04% Ag*

ber. für 

Ag 37,20 %

Somit war, wenn auch noch in sehr bescheidenem Massstab, die elektrochemische Saccharinsynthese geglückt. Zur Verbesserung musste die ganze Aufmerksamkeit auf die Nebenreaktionen gerichtet werden.

Zwecks Isolierung allfällig gebildeter Sulfosäuren wird der ganze Elektrolyt, dem so die ätherlöslichen Stoffe möglichst vollständig entzogen sind, zum Sieden erhitzt und mit kochender Barytlösung zur Ausfällung der Schwefelsäure bis zur alkalischen Reaktion versetzt; darauf leitet man Kohlendioxyd zur Fällung des überschüssigen Baryts ein, kocht die Lösung zur Zerstörung des Bikarbonats auf und filtriert heiss. (Verwendet man als Elektrolyt zu konzentrierte oder zu viel Schwefelsäure, so braucht man hier unnötig grosse Barytmengen, und das entstehende Bariumsulfat gibt durch Adsorption noch leicht grosse Verluste am Oxydationsprodukt). Die so erhaltene, stark dunkelbraun gefärbte Lösung wird zur Verhinderung weiterer Oxydation im Vakuum und im Kohlendioxydstrom auf ein kleines Volumen eingeengt und von hierbei wiederum ausgefallenem Bariumkarbonat abfiltriert. In der nunmehr vollkommen neutralen Lösung lässt sich mit neutralem oder basischem Bleiazetat ein voluminöser, bariumfreier Niederschlag ausfällen; dieser wird abfiltriert, mit kaltem Wasser gewaschen, in Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt und nach Filtration vom Bleisulfid die Lösung im Vakuum und im Kohlendioxydstrom zur Trockne eingedampft. Es hinterbleibt ein stark braun gefärbter, amorpher, sehr zerfliesslicher Rückstand, der auch durch wiederholte Bleifällungen nicht weiter gereinigt werden kann. Er reagiert auf Lackmus sauer und lässt auf Kongo einen blauen Rand. Er gibt positive Schwefel-, negative Stickstoffreaktion. Die Vermutung liegt somit nahe, es handle sich um eine Sulfosäure; eine solche liesse jedoch kein schwer lösliches Bleisalz erwarten. Dieser Widerspruch ist durch eine Farbreaktion mit Ferrichlorid erklärlich. Dies gibt mit der freien Säure intensive Grünfärbung, die bei allmählichem Zutropfen von Sodalösung über Blau und Violett in Rot umschlägt. Die Bildung des unlöslichen Bleisalzes ist somit durch die Annahme einer Hydroxylierung einstweilen bedeutend plausibler gemacht. Durch Lösen dieser Säure in Wasser, darauffolgendes Erwärmen, Zufügen eines Bariumkarbonatbreies, Abfiltrieren vom überschüssigen Bariumkarbonat und Eindampfen im Vakuum und Kohlendioxydstrom erhält man ein stark braunes, amorphes Bariumsalz der Säure. Es gibt mit Ferrichlorid Rotfärbung.

Dieses Salz wurde bei Wasserbadtemperatur im Vakuum getrocknet und einer quantitativen Barium- und Schwefelbestimmung unterworfen. Die gefundenen Zahlen können nur für das

relative Verhältnis Ba:S als zuverlässig gelten, nicht aber für die absoluten Werte. Immerhin ist aber schon dadurch die Entscheidung möglich, ob eine Sulfo- oder Sulfocarbonsäure vorliegt. Das Barium wurde durch Abrauchen mit Schwefelsäure, der Schwefel nach *Pringsheim*[1]) bestimmt und folgende Zahlen gefunden:

Bariumbestimmung.

0,1718 gr Substanz gaben 0,0911 gr $BaSO_4$
entsprechend *31,21% Ba.*

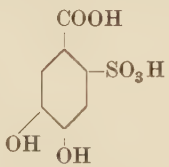
Schwefelbestimmung.

0,2675 gr Substanz gaben 0,1542 gr $BaSO_4$
entsprechend *7,92% S.*

Daraus *Ba:S = 1:1,08.*

Nach dieser Analyse kann dieser Körper nur eine Sulfocarbonsäure sein.

Leider ist die Konstitution völlig unklar geblieben. Sämtliche Krystallisations- und Reinigungsversuche scheiterten. Die erste Annahme, gestützt durch die einigermassen stimmende Analyse, Eisenchloridreaktion und Fällbarkeit mit Bleiion, es handle sich um die o-Sulfoprotocatechusäure,



musste wieder fallen gelassen werden. Massgebend für die Preisgabe dieser Hypothese waren die Methylierung, Entsulfurierung sowie die weiter unten folgenden Oxydationsversuche der o-Toluolsulfosäure und der p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure.

Die *Methylierung* wurde nach einer von *P. Karrer*[2]) kürzlich zuerst benützten Methode mit Dimethylsulfat und Baryt ausgeführt, weil Baryt leicht wieder aus dem Reaktionsgemisch herausgeschafft werden kann. Wie aus Vorversuchen hervorging, lassen sich Hydrochinon und Brenzkatechin auf diese Weise leicht in ihre Methyläther überführen. Die Methylierung der vorliegenden

[1]) *Pringsheim*, B. **41**, 4267, (1908).
[2]) *P. Karrer*, Helv. **3**, 620 (1920).

Sulfosäure gestaltete sich wie folgt: 2 gr Sulfosäure wurden mit 20 gr Dimethylsulfat, 70 gr Barythydrat und 50 cm³ Wasser während 8 Stunden unter lebhaftem Rühren auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde vom Baryt abfiltriert, dieser gut ausgewaschen, im Filtrat der gelöste Baryt mit Kohlendioxyd entfernt und die alsdann klare Lösung im Vakuum zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein braunes, total amorphes Bariumsalz (1,2 gr). Dieses wurde nach dem Trocknen einer Barium- und Schwefelbestimmung unterworfen.

Bariumbestimmung:

0,2344 gr Substanz gaben 0,0663 gr Bariumsulfat
entsprechend *16,65% Ba.*

Schwefelbestimmung:

0,3697 gr Substanz gaben 0,3141 gr Bariumsulfat
entsprechend *11,67% S.*

Daraus *Ba:S = 1:3,00.*

Man steht hier vor einem Rätsel; es gibt keine Möglichkeit zu erklären, warum die Methylierung das Verhältnis zwischen Schwefelgehalt und Säureäquivalenten so tiefgreifend geändert hat.

Nicht anders beim Versuch der *Entsulfurierung.*

Aromatische Sulfosäuren sind bekanntlich durch Erhitzen unter Druck mit konz. Salzsäure in die ihnen zugrunde liegenden Kohlenwasserstoffe überführbar. Dieser Abbauversuch wurde auf den vorliegenden Körper angewandt. 1—2 gr wurden jeweilen mit 50 cm³ konz. Salzsäure im Rohr während 100 Stunden im Schüttelofen auf 100° erhitzt. Der stark verkohlte Inhalt zeigte beim Öffnen des Rohrs deutliche Sulfatreaktion und wurde ausgeäthert. Es hinterblieb ein äusserst geringer, noch schwach gelblicher, fester Rückstand. Dieser erwies sich als schwefel-, stickstoff- und chlorfrei, gab keine Ferrichloridreaktion, beim Kochen mit Ferrichlorid keinen Chinongeruch und reagierte auf Lackmus deutlich sauer. Sein Silbersalz ist in Wasser leicht löslich. Das Fehlen der Ferrichloridreaktion nötigte sogar zur Annahme, die vorher an der zugrunde liegenden Sulfosäure beobachtete Ferrichloridreaktion stamme von nicht herausgeschafftem Brenzkatechin. Dem vorliegenden Körper haftet, falls er nicht ganz rein ist, ein stechender Geruch an. Er konnte durch mehrmalige Sublimation bei 12 mm Vakuum und 155—165° Aussentemperatur in rein weissen Flocken

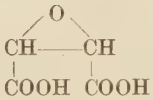
erhalten werden und schmolz dann scharf bei 175—176°. Er neigt sehr zum Verharzen.

Eine Mikroelementaranalyse[1]) lieferte folgende Werte:
6,860 mgr Substanz gaben
3,630 mgr Wasser entsprechend 5,93% H.
10,560 mgr Kohlendioxyd „ 42,00% C.
7,740 mgr Substanz gaben
4,220 mgr Wasser entsprechend 6,11% H.
11,810 mgr Kohlendioxyd „ 41,62% C.

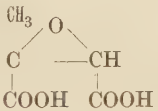
Die Analyse entspricht dem einfachsten Atomverhältnis $C_5H_9O_5$. Diese Formel ist jedoch unmöglich wegen der ungeraden Anzahl von Wasserstoffatomen. Für die nächstliegenden Formeln berechnet sich

	39,99% C		40,53% C		41,09% C
$C_5H_{10}O_5$	6,71% H	$C_5H_8O_5$	5,45% H	$C_5H_6O_5$	4,14% H
	53,30% O		54,02% O		54,77% O
	100,00%		100,00%		100,00%

$C_5H_6O_5$ ist eventuell ein Homologes der sogenannten Maleïnglycidsäure $C_4H_4O_5$



von *R. Kempf*[2]), die bei der elektrochemischen Oxydation von Benzochinon entstand. Der Körper wäre dann als „Citraconglycidsäure"



anzusehen.

Die *Aequivalentbestimmung* mit 0,1-n Natronlauge gab:
0,1341 gr brauchen
18,33 cm³ 0,1-n Natronlauge entspr. Aequival.-Gew. *73,18.*
0,1205 gr brauchen
16,60 cm³ 0,1-n Natronlauge entspr. Aequival.-Gew. *72,59.*

Für $C_6H_6O_5$ berechnet sich als 2-basische Säure ein Aequivalentgewicht von *73,04.*

[1]) Wurde in verdankenswerter Weise von Herrn Dr. *Chr. Gränacher*, Zürich, ausgeführt. [2]) J. pr. [2] **83**, 329 (1911).

Kohlenstoffgehalt und Aequivalentgewicht stehen also mit den für „Citraconglycidsäure" berechneten Werten in guter Übereinstimmung, während der Wasserstoffgehalt erheblich abweicht. Wirklich zwingende Beweise für die „Citraconglycidsäure" liessen sich nicht erbringen. Bestimmt kann jedoch wegen des hohen Sauerstoffgehaltes der untersuchte Körper nur eine aliphatische Abbausäure sein. Es ist ganz ausgeschlossen, dass einfach die Methylgruppe des Toluols zur Carboxylgruppe oxydiert wurde. Offenbar stehen wir vor einer sehr interessanten neuen Aufspaltung des Benzolkerns. Aber die Ausbeute an Oxydationsprodukt ist äusserst gering, und so reichte das Material nicht zu weiteren Identifizierungsversuchen. Die Aufspaltung des Kerns war aber sicherlich schon vor der Behandlung im Bombenrohr vor sich gegangen; denn o-Toluolsulfamid liefert mit konz. Salzsäure im Rohr Toluol, wie ebenfalls gezeigt werden konnte.

Das Filtrat der mit Blei fällbaren Sulfosäure wurde nun vom überschüssigen Blei befreit und dann im Vakuum und im Kohlendioxydstrom zur Trockne verdampft. Es hinterblieb ein hellgelber, amorpher, sehr zerfliesslicher Rückstand, der keine Ferrichloridreaktion mehr gab. Qualitativ wurde Gehalt an Barium und Schwefel nachgewiesen. Eine Stickstoffprobe verlief negativ. Daher bestand die Vermutung, es handle sich hier um das Bariumsalz der o-Toluolsulfosäure oder der o-Sulfobenzoësäure. Das sollte wieder durch quantitative Bestimmung des Verhältnisses Ba : S ermittelt werden. Vorher wurde das fein pulverisierte Salz jedoch noch mit Äther längere Zeit zum Sieden erhitzt. Dabei wurden ihm noch mitgegangene Spuren Sulfamids entzogen. Weitere Reinigungs- und Umkristallisationsversuche blieben erfolglos. Nach dem Trocknen bei 100—110° zur Gewichtskonstanz ergaben sich folgende Analysenwerte:

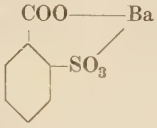
Bariumbestimmungen:

I. 0,2359 gr Subst. gaben 0,1607 gr Bariumsulfat entspr. *40,09%* *Ba*
II. 0,3306 gr „ „ 0,2239 gr „ „ *39,85%* „
III. 0,3074 gr „ „ 0,1877 gr „ „ *35,93%* „

Schwefelbestimmungen:

I. 0,2045 gr Subst. gaben 0,1238 gr Bariumsulfat entspr. *8,31%* *S*
II. 0,2723 gr „ „ 0,1583 gr „ „ *7,98%* „
III. 0,3025 gr „ „ 0,1983 gr „ „ *9,00%* „

Daraus für I. *Ba:S = 1,12:1*; für II. *Ba:S = 1,16:1;* für III. *Ba:S = 0,93:1*;

ber. für  *40,82% Ba.*
9,46% S.

Auf Grund dieser Beobachtungen wurde der analysierte Körper zunächst als *Sulfocarbonsäure* betrachtet, und zwar als o-Sulfobenzoësaures Barium, eine Hypothese, die aber in der Folge durchaus unhaltbar wurde. Denn es gelang weder die Darstellung des schwerlöslichen sauren Bariumsalzes, noch die der freien Säure. Stets wurden undefinierbare Schmieren erhalten. Auch der Versuch, das Kaliumsalz mit Phosphorpentachlorid und darauffolgend mit Ammonkarbonat in Saccharin überzuführen, misslang verschiedene Male. Im Bombenrohr mit konz. Salzsäure erhitzt, lieferte dieses Bariumsalz nur Spuren des aus der mit Bleiazetat fällbaren Sulfosäure erhaltenen Körpers vom Smp. 175—176°, ein Zeichen, dass zwar die beiden Sulfosäuren durch die Bleiazetatfällung nicht ganz quantitativ getrennt waren, dass aber die mit Bleiazetat nicht fällbare Säure mit der fällbaren nicht identisch ist.

Nun galt es, noch zu untersuchen, ob o-Toluolsulfosäure bei der elektrochemischen Oxydation glatt o-Sulfobenzoësäure liefert; denn man hätte ja nach dem Angriff des Sulfamidostickstoffs o-Toluolsulfosäure als Zwischenprodukt vermuten können.

Die elektrochemische Oxydation der o-Toluolsulfosäure.

Die Säure wurde dargestellt durch 8-stündiges Erhitzen von o-Toluolsulfamid mit Salzsäure im Bombenrohr auf 100°.

Sebor[1]) erhielt durch elektrochemische Oxydation von p-Toluolsulfosäure unter günstigsten Umständen bis 34% p-Sulfobenzoësäure. Deshalb wurde die Versuchsanordnung für unsern Fall ähnlich getroffen:

Anolyt: $\frac{1}{30}$ Mol. o-Toluolsulfosäure = 5,7 gr gelöst in 100 cm³ 0,5-n Schwefelsäure.
Katolyt: 0,5-n Schwefelsäure.
Anode: Bleiblech überzogen mit Bleidioxyd (Oberfläche 48 cm²).

[1]) *J. Sebor*, Z. f. Elektroch. **9**, 370 (1903).

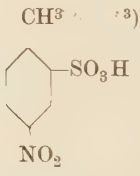
Kathode: Bleizylinder um die Tonzelle gelegt.
I: 1,8 Amp.; D_A : 0,037 Amp./cm²; t: 50—60°.
T: variiert zwischen 3 Stunden 3 Minuten und 12 Stunden 12 Minuten (102—410% der für Oxydation zum Carboxyl berechneten Strommenge).

Wie beim o-Toluolsulfamid bräunte sich der Anolyt. Die erwartete o-Sulfobenzoësäure bildete sich nicht. Vielmehr wurden die gleichen Sulfosäuren, wie sie aus o-Toluolsulfamid entstanden, gefunden.

An der eben geschilderten Aufspaltung des Benzolkerns bei der elektrochemischen Oxydation des o-Toluolsulfamids trägt also die Sulfamidogruppe als solche keine Schuld. Dass aromatische Sulfosäuren unter Umständen an der Anode tiefgreifend zerstört werden, hatte auch *R. Tonoli*[1]) gefunden. Die Untersuchung selbst dieser einfachen Fälle, Benzol- und Toluolsulfosäure, verdient eine eingehende Würdigung[2]).

Es bestand eine letzte Möglichkeit: Die freien p-Stellungen der o-Toluolsulfosäure (im Gegensatz zur p-Toluolsulfosäure) hätten die glatte Oxydation zu Carboxyl verhindern und einer Hydroxylierung des Kerns und damit dem Abbau den Vortritt lassen können. Deshalb wurde

Die elektrochemische Oxydation der p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure



vorgenommen. Auch hier gelang es nicht, ein wohl charakterisiertes Oxydationsprodukt zu fassen. Treibt man die Oxydation nicht bis zum völligen Abbau des Kerns, so erhält man ähnliche amorphe Produkte von gummiartiger Konsistenz, wie sie schon aus o-Toluol-

[1]) Ch. Z. **36**, 939 (1912).
[2]) Vergl. auch *F. Fichter, R. Brändlin, E. R. Hallauer*, Helv. **3**, 410 (1920).
[3]) Dargestellt nach *J. H. Kastle*, Am. **44**, 484 (1910).

sulfamid und o-Toluolsulfosäure erhalten waren. Die Analysen lieferten Zahlen, aus denen nichts über die Natur dieser Körper ersichtlich war. Insbesondere konnte für die Bildung der p-Nitro-o-Sulfobenzoësäure auch nicht der Schein eines Beweises erbracht werden.

Nun wurden noch die Versuchsbedingungen der Elektrolysen des o-Toluolsulfamids systematisch variiert. Dadurch konnten zwar quantitativ die Verhältnisse der Elektrolysenprodukte geändert werden, qualitativ blieben sie jedoch gleich. Einzig erwähnenswert ist wohl die Tatsache, dass auch mit *Graphit- und Bleidioxydanoden* in schwefelsaurer Lösung Saccharin gebildet wird. Die Ausbeuten liegen jedoch nur in der Grössenordnung der an Platin erzielten.

Jede Aussicht, durch Identifizierung der Sulfosäuren der Saccharinsynthese näher zu kommen, war somit ausgeschlossen.

Die Schwierigkeit der elektrochemischen Saccharinbildung liegt also offenbar darin, dass in saurer Lösung die Umwandlung von Methyl zu Carboxyl nicht glatt verläuft. Man kann sich dabei vorstellen, dass diese Reaktion wohl zuerst und vorübergehend eintritt. Ist dann die Sulfamidogruppe noch intakt, so kann Ringschluss zum Saccharin eintreten, womit eine weitere Zerstörung hintangehalten wird. Deshalb mussten sich alle weiteren Bemühungen darauf richten, den Angriff des Sulfamidostickstoffs, von dem am Anfang dieses Kapitels S. 10 ff. die Rede war, zu verhindern. Diesen Teil der Reaktion möglichst aufzuklären und mit den so gewonnenen Erfahrungen den für die Saccharinbildung günstigen Bedingungen näherzukommen, galt es im folgenden.

B) *Der Angriff des Sulfamidostickstoffes.*

I. Experimentelles und Theoretisches:

Im Abschnitt A) wurde verschiedentlich darauf hingedeutet, dass der Angriff des Sulfamidostickstoffs diejenige Reaktion ist, welche als primäres Übel eine gute Saccharindarstellung verhindert.

Wie aus den Analysen hervorgeht, werden bei der Oxydation in schwefelsaurer Lösung Sulfocarbonsäuren gebildet. Deshalb

musste neben der Frage, wie der Angriff des Stickstoffs verläuft, auch jene andere entschieden werden, ob schon der Sulfamidostickstoff des Sulfamids oder erst der Imidostickstoff des Saccharins dem anodischen Sauerstoff zum Opfer fällt. Oder es ist ja eine weitere Möglichkeit denkbar, dass der Stickstoff in diesen beiden Bindungsarten oxydativ herausgerissen wird.

Um nun zu möglichst einfachen Verhältnissen zu gelangen, d. h. nur einen Angriff am Stickstoff zu erhalten, wurde zunächst Benzolsulfamid der elektrochemischen Oxydation unterworfen und das dabei gebildete Ammoniak bestimmt. Hier kann man ja nicht durch Nebenreaktionen, wie sie an den Seitenketten des o-Toluolsulfamids und des Saccharins denkbar sind, zu irreführenden Resultaten gelangen, erst auf dieser Basis wurden die Versuche auf o-Toluolsulfamid und Saccharin ausgedehnt.

Versuchsbedingungen:

Anolyt: $^1/_{30}$ Mol. (5,2 gr Benzolsulfamid, 5,7 gr o-Toluolsulfamid, 6,1 gr Saccharin) suspendiert in 100 cm³ 0,5-n Schwefelsäure.
Katolyt: 0,5-n Schwefelsäure.
Anode: Platindrahtnetz (Oberfläche 50 cm²).
Kathode: Bleimantel um die Tonzelle gelegt.
D_A: 0,05 Amp./cm²; t: 60° I: 2,5 Amp.

Durch lebhaftes Rühren wurde für dauernde Sättigung des Anolyten gesorgt.

Ammoniakbestimmung:

Nach Beendigung der Elektrolyse wurde abgekühlt, das dabei ausfallende Ausgangsmaterial abfiltriert und das Filtrat nach der bekannten alkalimetrischen Methode der Ammoniakbestimmung unterworfen. Nach Beendigung der Ammoniak-Destillation wurde der Kolbenrückstand wieder angesäuert und ihm durch Ausäthern der Rest des Ausgangsmaterials entzogen. Dies gelangte gemeinsam mit der abfiltrierten Portion auf der Hornschalenwage zur Wägung. Der Fehler, der dabei durch Mitwägen der phenolartigen Oxydationsprodukte begangen wird, ist äusserst klein.

So wurden folgende, auf den ersten Blick höchst eigentümliche Werte gefunden:

Ammoniakbestimmungen.

Versuch No.	Dauer in Stunden	Ausgangsmaterial regeneriert gr	Ausgangsmaterial oxydiert gr	Ausgangsmaterial oxydiert %	cm^3 0,1-n. HCl zur NH_3-Best. verbraucht	Entspr. gr NH_3	gr NH_3 berechnet für vollkommene Verseifung des oxydierten Ausgangsmaterials	Davon gefunden % NH_3
				I. Benzolsulfamid.				
1	2 Std.	3,95	1,25	24,03	8,90	0,0151	0,135	**11,18**
2	4 Std.	3,80	1,40	26,92	15,82	0,0269	0,152	**17,69**
3	8 Std.	2,80	2,40	46,15	37,69	0,0641	0,260	**24,66**
				II. o-Toluolsulfamid.				
1	2 Std.	5,21	0,49	8,59	6,64	0,01129	0,0487	**23,18**
2	4 Std.	4,84	0,86	15,08	14,39	0,02446	0,0854	**28,64**
3	8 Std.	3,96	1,74	30,52	27,99	0,04758	0,1729	**27,51**
				III. Saccharin.				
1	2 Std.	5,62	0,48	7,86	2,23	0,00379	0,044	**8,63**
2	4 Std.	5,64	0,46	7,54	2,95	0,0050	0,042	**11,90**
3	8 Std.	5,50	0,6	9,83	5,38	0,00915	0,0557	**16,40**

Aus diesen Versuchsserien ist ersichtlich: Sowohl Sulfamido- als auch Sulfimidostickstoff unterliegen dem Angriff des anodischen Sauerstoffs; der Sulfimidostickstoff aber bedeutend weniger; d. h. einmal gebildetes Saccharin bleibt wenigstens zum grössten Teil erhalten. Eine gewisse Menge des Ausgangsmaterials verschwindet; man erhält aber durchaus nicht eine entsprechende Menge Ammoniak (es ist also sicher keine Rede von einfacher Verseifung), sondern zwischen dem unangegriffenen Ausgangsmaterial und dem erhaltenen Ammoniak klafft namentlich bei kurzer Versuchsdauer eine grosse Lücke. Man wird dadurch, dass bei längerer Versuchsdauer verhältnismässig mehr Ammoniak entsteht, als Ausgangsmaterial verschwindet (speziell in Tab. I und III.) zu der Annahme geführt, es entstehe ein unbeständiges Zwischenprodukt, das erst mit der Zeit zerfällt und dabei Ammoniak liefert. Hier wäre nicht nur an Oxydationsprodukte zu denken, sondern vielleicht an eine Klasse von Stoffen, welche durch Einwirkung der vorhandenen wasserfreien Säuren, resp. deren Anhydride an der Anode entstehen

könnten. (Anhydrisierungsprodukte, ähnlich dem Acetamidinnitrat[1]).

Ein wichtiger Stoff solcher Art ist das

Dibenzolsulfimid: $C_6H_5SO_2NHSO_2C_6H_5$[2]).

In der schwefelsauren Lösung könnte auch das Lösungsmittel sich an der Reaktion beteiligen; das kann nur durch eine Sulfurierung an der Anode geschehen. In unserm Falle hätten wir dann ein „Konzentrationsprodukt" wie C_6H_5-SO_2NHSO_3H anzunehmen. Dabei wäre es noch ein besonderer Zufall, dass dieses nach der Gleichung

$$C_6H_5\text{-}SO_2NHSO_3H + H_2O = C_6H_5\text{-}SO_3H + NH_2SO_3H$$

und nicht nach

$$C_6H_5\text{-}SO_2NHSO_3H + H_2O = C_6H_5\text{-}SO_2NH_2 + H_2SO_4$$

zerfällt.

Ein derartiger hypothetischer Körper müsste natürlich durch Kochen mit Säure glatt verseifbar sein. Man hätte dann Ammoniakmengen in der Nähe von 100% der Theorie zu erwarten.

Verseifungsversuche:

1. Der Anolyt einer vierstündigen Elektrolyse des Benzolsulfamids wurde vom unveränderten Sulfamid abfiltriert, erschöpfend ausgeäthert und dann zwei gleiche Volumina herauspipettiert (je 70 cm³). In der einen Portion wurde sofort, in der andern nach einstündigem Kochen mit 50 cm³ konz. Salzsäure eine Ammoniakbestimmung vorgenommen.

Verbraucht

bei sofortiger Bestimmung: cm³ 0,1-n Salzsäure . . . *8,19*
nach einstündigem Kochen mit konz. Salzsäure . . . *12,78*

Differenz: *4,59 cm³ 0,1-n* Salzsäure.

Nach Tab. I, 2 müsste man aber, die ausschliessliche Entstehung des Konzentrationsproduktes vorausgesetzt, zur Ammoniakbestimmung nach der Verseifung fünfmal soviel Säure brauchen wie vorher.

2. Ähnlich lautete ein Versuch, der während 24 Stunden mit 50 cm³ Salzsäure gekocht wurde.

---

[1]) cf. *F. Fichter, K. Stutz, F. Grieshaber,* Verhandl. der Naturf. Ges. in Basel, Bd. XXIII, S. 222.

[2]) *Höchster Farbwerke,* D.R.P. 125 390.

Verbraucht

bei sofortiger Bestimmung: cm^3 0,1-n Salzsäure . . . *8,94*
nach 24-stündigem Kochen mit konz. Salzsäure . . . *13.88*

Differenz: *4,94 cm^3 0,1-n Salzsäure.*

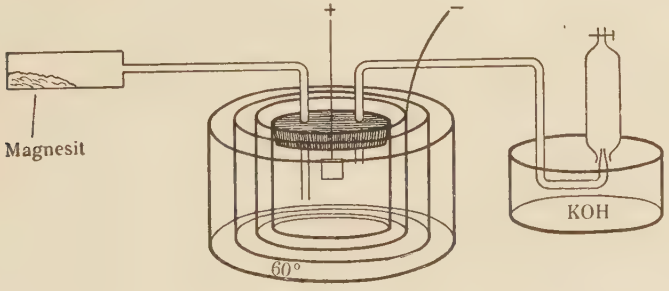
Folglich musste die „Konzentrationshypothese" fallen gelassen werden.

Doch eine weitere Beobachtung wies neue Wege: Sämtliche Anolyten gaben, nach Entfernung der phenolartigen Oxydationsprodukte mit *Fehling*'scher Lösung gekocht, einen deutlichen Niederschlag von Cuprooxyd. Dies kann am ehesten als Wirkung von Hydroxylamin erklärt werden. Demnach müsste sich also ein unbeständiges Hydroxylaminderivat bilden, welches einer Spaltung anheimfällt und dabei Hydroxylamin und durch dessen Zerfall Ammoniak liefert.

Bekannt sind 2 Zerfallsgleichungen des Hydroxylamins[1]):

I. $3\ NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3\ H_2O$
II. $4\ NH_2OH = 2\ NH_3 + N_2O + 3\ H_2O$

Für die Richtigkeit der „Hydroxylaminhypothese" sollte also eine Anodengasanalyse entscheidend sein. Diese wurde in folgender Apparatur durchgeführt:



Bedingungen:

Anodenraum: Tonzelle mit Gummistopfen gasdicht verschlossen; Gaseinleitungsrohr bis zum Boden; oben Gasableitungsrohr; Inhalt: 1 gr Benzolsulfamid in 20 cm^3 0,5-n Schwefelsäure.

[1]) *Abegg*, Handbuch der anorg. Chemie, III, 3, 107.
Berthelot, Compt. rend. **83**, 473 (1876).
Berthelot und *André*, Compt. rend. **110**, 830 (1890).
Tanatar, Zeitschr. phys. Chem., **40**, 475 (1902).

Kathodenraum: Standzylinder mit 0,5-n Schwefelsäure.
Anode: Platinblech (Oberfläche 12 cm^2).
Kathode: Bleimantel, um die Zelle gelegt.
D_A: 0,05 Amp./cm^2; T: 3 Stunden 15 Minuten;
I: 0,6 Amp.

Die ganze Apparatur während des Versuches in einem Thermostaten von 60°.

Vor Beginn der Elektrolyse wurde durch die Apparatur ein aus Magnesit entwickelter Kohlendioxydstrom geschickt, um sie luftfrei zu machen, nach Beendigung mit Kohlendioxyd nachgewaschen.

Die Gase wurden in je 100 cm^3 fassenden Absorptionsrohren über Kaliumhydroxyd (1 Tl. Ätzkali, 2 Tle. Wasser) aufgefangen.

Leider stellte sich von Anfang an eine Schwierigkeit ein, die auch in der Folge nicht verhindert werden konnte: durch Kataphorese nahm der Inhalt des Anodenraums fortwährend ab und verminderte sich bis zum Schluss auf ein ganz kleines Volumen. Dadurch waren natürlich sämtliche Versuchsbedingungen gestört, und es konnte von vornherein kein quantitativ richtiger Zusammenhang zwischen gefundenem Ammoniak und Anodengasen erwartet werden.

Folgende Werte wurden bei diesen Messungen erhalten:

I. 1,90 Amp.-Std. (2,2545 gr Cu im Coulometer) gaben 273,5 cm^3 Sauerstoff, 5,97 cm^3 Kohlenmonoxyd, *37,46 cm^3 Stickstoff.*

II. 1,96 Amp.-Std. (2,3343 gr Cu im Coulometer) gaben 270,8 cm^3 Sauerstoff, 7,4 cm^3 Kohlenmonoxyd, *68,85 cm^3 Stickstoff.*

(Alle Gasvolumina auf 0° und 760 mm reduziert.)

Qualitativ wurde also *Stickstoff* einwandfrei nachgewiesen. Nirgends konnte das nach Zersetzungsgleichung II des Hydroxylamins zu fordernde, allerdings nur schwer fassbare Stickoxydul beobachtet werden.

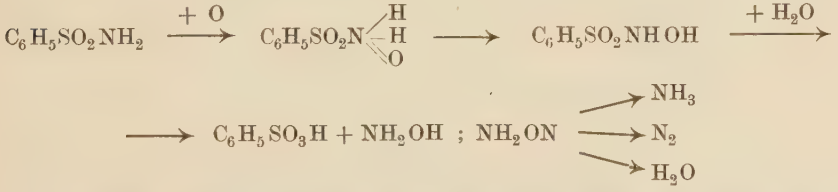
Es ist nun nicht möglich, zwischen den gemessenen Ammoniak- und Stickstoffmengen einen direkten Zusammenhang zu konstruieren. Bei den Strommengen, wo die Ammoniakmengen gerade noch titrimetrisch bestimmbar sind (5—20 Amp.-Std.), werden die Gasvolumina für eine *Hempel*'sche Gasanalyse zu gross. Nur durch Extrapolation der Ammoniakkurve des Benzolsulfamids nach unten konnte somit eine Beziehung zwischen Ammoniak und Stickstoff gefunden werden.

Diese gibt: 2 Amp.-Stunden entsprechen *0,009 gr Ammoniak*. Nach Gleichung $3\ NH_2OH = NH_3 + N_2 + 3\ H_2O$ entsprechen diesen 0,009 gr Ammoniak *11,86 cm³ Stickstoff*.

Trotzdem also die gefundenen Stickstoffmengen von der Theorie erheblich abweichen, können wir die „Hydroxylaminhypothese" doch aufrechterhalten. Erstens müssen die Stickstoffwerte wegen der schon angeführten Kataphorese fehlerhaft sein. Zweitens ist unter den in unserm Fall herrschenden Bedingungen — Hydroxylamin in schwefelsaurer Lösung unter Einwirkung des elektrischen Stroms — der Zerfall des Hydroxylamins noch gar nicht studiert worden. Die angegebene Zerfallsgleichung I soll — cf. Lit. — in wässriger alkalischer Lösung vorherrschen, Gleichung II bei Zusatz geringer Mengen Platinschwarz die Hauptzersetzung ausdrücken. Aber was bürgt schliesslich dafür, dass der Zerfall bei den in unserer Elektrolyse herrschenden, sicherlich äusserst komplizierten Bedingungen nicht nach einer ganz andern, vielleicht sogar verschiedenen andern Gleichungen vor sich geht?

Was aber die „Hydroxylaminhypothese" direkt stützt, ist eine Parallele, die man mit einer kürzlich entdeckten Reaktion zu ziehen geneigt ist. *E. Rothenberger*[1]) fand als Oxydationsprodukt des Dimethylanilins das Dimethylanilinoxyd. Man ist somit berechtigt, zu vermuten, auch in unserem Fall bilde sich intermediär ein peroxydartiger Körper, von dem natürlich keine grosse Beständigkeit zu erwarten ist.

Somit liesse sich nach der „Hydroxylaminhypothese" der Angriff der Sulfamidogruppe wie folgt formulieren:



Neben dieser „Hydroxylaminhypothese" lässt sich aber noch eine Möglichkeit in Erwägung ziehen:

Am Benzolsulfamid wurde bei gleicher Apparatur wie bei den Gasanalysen eine Kohlendioxydmessung vorgenommen, nur dass statt des Absorptionsrohrs ein *Liebig*'scher Kaliapparat vorgelegt wurde. Sie gelang ohne die störende Kataphorese und ergab:

[1]) *E. Rothenberger*, Diss., Basel 1921.

Gefunden bei 1,99 Amp.-Stunden (2,3665 gr Cu im Coulometer) *0,1445 gr Kohlendioxyd.*

Nach I $\longrightarrow 6\,CO_2 + NH_3 + \cdots\cdots$

müssen 0,1445 gr Kohlendioxyd 0,0093 gr Ammoniak entsprechen.

Nach II $\longrightarrow 6\,CO_2 + \frac{N_2}{2} + \cdots\cdots$

müssen 0,1445 gr Kohlendioxyd 6,13 cm³ Stickstoff entsprechen.

Gleichung I stimmt nun mit dem für Ammoniak extrapolierten Wert (0,009 gr) durchaus überein, Gleichung II nicht mit den gefundenen Stickstoffvolumina.

Das nötigt zu einer letzten „Abbau- und Aboxydationshypothese“: Der Angriff des Stickstoffs verläuft in zwei Richtungen:

1. Der Kern wird völlig abgebaut; die dem Abbau entsprechende Stickstoffmenge bleibt als Ammoniak erhalten.

2. Der organisch gebundene Stickstoff wird durch Aboxydation — eventuell über ein Hydroxylaminderivat — elementar in Freiheit gesetzt. Parallel damit bilden sich die Sulfosäuren.

Diese Aboxydation ist nicht durchaus neu; auch rein chemisch lässt sie sich mit Kaliumpermanganat in salzsaurer Lösung verwirklichen unter angeblich quantitativer Bildung von Salpetersäure[1]). Irgendein Versuch, in das Wesen der Reaktion einzudringen, wurde von jenen Autoren nicht unternommen.

In der Formel lautet diese Auffassung wie folgt:

$$C_6H_5SO_2NH_2 \begin{cases} \nearrow 6\,CO_2 + NH_3 + \cdots\cdots \\ \searrow C_6H_5SO_3H + \frac{N_2}{2} + \cdots\cdots \end{cases}$$

Die Entscheidung zwischen den verschiedenen vorgebrachten Hypothesen ist nicht möglich. Darauf muss es ja für unsern Endzweck auch gar nicht ankommen. Am wichtigsten ist die prinzipielle Erkenntnis: *Zur Saccharinbildung ist der Schutz des Sulfamido- und Sulfimidostickstoffs wesentlich.*

Darauf gründet sich systematisch folgende Arbeitshypothese:

[1]) *Fahlberg, List*, B. **21**, 244 (1888).

Der anodische Sauerstoff wirft sich in schwefelsaurer Lösung auf den Stickstoff des o-Toluolsulfamids und des eventuell schon gebildeten Saccharins. Das verunmöglicht die Saccharinbildung in brauchbarer Ausbeute. Man muss die zu weit gesteigerte Oxydationskraft des Sauerstoffs daher ablenken. Als relativer Depolarisator kommt in erster Linie freies Ammoniak selbst in Frage. Dieses muss in einer solchen Konzentration in den Elektrolyten gebracht werden, in der es gerade noch — als Nebenreaktion — elektrochemisch oxydiert wird. So kann man hoffen, den Angriff des organisch-gebundenen Stickstoffs zu vermeiden und als Hauptreaktion die Oxydation der Methylgruppe des o-Toluolsulfamids erwarten, wodurch, sobald die Carboxylgruppe entstanden ist, Ringschluss und damit Saccharinbildung ermöglicht wird.

Auf dieser Überlegung fusst als

II. Folgerung:

Die elektrochemische Saccharindarstellung in ammoniakalischer Lösung.

Versuchsbedingungen:

Elektrolyt: $^1/_{30}$ Mol. = 5,7 gr o-Toluolsulfamid in 90 cm³ 4-n Ammoniak und 5 gr Ammonsulfat (zur Herstellung der genügenden Leitfähigkeit).

Anode: Platindrahtnetz (Oberfläche 50 cm²).

Kathode: Rotierender Bleikolben.

D_A: 0,04 Amp./cm²; I: 2 Amp.; T: 4 Stunden.

t: 40° (die Temperatur wurde nicht höher gehalten, weil sich sonst zuviel Ammoniak verflüchtigt).

Die Konzentration des Ammoniaks ist nach *Oesterheld* — cf. Lit. cit. — so gewählt, dass es gerade noch oxydiert wird. Im Verlaufe der Elektrolyse stellte sich nur schwache Gelbfärbung — also schwache Phenolbildung — und am Ende stark süsser Geschmack ein. Zur Aufarbeitung wurde daher angesäuert, ausgeäthert, und, wie schon beschrieben, im ätherischen Rückstand das Sulfamid durch Ammoniak vom Saccharin getrennt.

Gefunden: Sulfamid regeneriert: 3,9 gr
Saccharin (Rohprodukt): 0,84 gr
entsprechend *43,8%* *Stoffausbeute*
9,2% *Stromausbeute*

Ein ähnlicher Versuch wurde mit 8-n Ammoniak durchgeführt. Die Voraussetzungen waren dabei die folgenden: Ammoniak wird in dieser Konzentration stärker oxydiert; dadurch muss der organisch gebundene Stickstoff besser geschützt und die Saccharinausbeute höher sein. Um aber das Sulfamid zu oxydieren, ist jetzt eine grössere Strommenge erforderlich. Deshalb wurde die Versuchsdauer auf 7 Stunden eingestellt. Das Ammoniak wurde nun sicherlich stärker angegriffen. Daneben stellte sich aber doch eine tiefe Dunkelfärbung des Elektrolyten ein und beeinflusste die Saccharinbildung wieder ungünstig.

Gefunden: Regeneriertes Sulfamid 3 gr
Saccharin (Rohprodukt) 1,16 gr
entsprechend *40,1%* *Stoffausbeute.*
7,3% *Stromausbeute.*

Das Rohprodukt, einmal aus Wasser umkristallisiert, schmolz bei *222°*, ebenfalls ein Gemisch mit reinem Handelssaccharin.

Alle Erkenntnisse, die systematisch aus den für die Saccharinbildung negativ verlaufenen Voruntersuchungen gewonnen wurden, liegen hier verankert.

Zur Schlussfolgerung sei noch hier ein Oxydationsversuch in wässriger neutraler Ammonsulfatlösung erwähnt. Er gab die gleichen Produkte, wie sie schon in schwefelsaurer Lösung gefunden waren. Beachten wir andrerseits, dass — wie soeben gezeigt — stark konzentriertes Ammoniak (8-n), also stärkere Alkalinität, die Saccharinbildung ungünstig beeinflusst, so spielt offenbar die Reaktion des Elektrolyten die Hauptrolle, und ihr muss ganz besondere Aufmerksamkeit zugewendet werden. Es sei festgehalten: Saure, neutrale und stark alkalische Elektrolyte schaden der Saccharinbildung, die schwache Alkalinität einer ammoniakalischen Lösung fördert sie. Daher galt es, die Untersuchungen generell auf die schwachen Alkalien auszudehnen.

Kapitel III.

Die elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids in schwachem Alkali.

A) *Mit Nickel-, Kupfer-, Eisen-, Eisenoxyduloxyd-, Graphit- und Mangananoden.*

Diese Versuche seien hier nur in grossen Zügen skizziert, da sie nicht besonders erfolgreich waren. Als Elektrolyt diente überall Alkalikarbonat, manchmal wurde noch etwas Ätzalkali zugesetzt.

1. Nickel- und Kupferanoden wurden hauptsächlich selbst angegriffen und zu Cuprioxyd, resp. Nickeloxyd und Nickelioxyd oxydiert. Sulfamid unterlag überwiegend dem Abbau. Der Stickstoff wurde am Kupfer bis zu Nitrit, am Nickel bis zu Nitrat oxydiert. Daneben konnte auch Saccharin in einer Stoffausbeute bis zu 5% erhalten werden.

Zur Untersuchung, ob eventuell Sulfaminobenzoësäure vorliege, wurden die ätherlöslichen Produkte einer Elektrolyse an Nickelanode halbiert und die eine Hälfte im Paraffinbad auf 180° erhitzt. Dabei sollte Sulfaminobenzoësäure in Saccharin übergehen. Aus beiden Portionen wurde jedoch gleichviel Saccharin erhalten und somit ein- für allemal diese Frage erledigt, in dem Sinn, dass durch Ansäuern aus dem Elektrolyten unmittelbar Saccharin entsteht.

2. Eisenoxyduloxydanoden. An diesen Anoden bildete sich sehr viel Ferrihydroxyd und gar kein Saccharin. Beide lieferten stark Sulfat. Beim Eisen wurde daneben noch Nitrit und Nitrat wahrgenommen.

3. Graphit unterliegt einer heftigen Korrosion, die bis zum völligen Zerfall des Materials fortschreitet. Die Saccharinausbeuten liegen nur in der an Nickel- und Kupferanoden erzielten Grössenordnung. Reichliche Sulfatbildung ermunterte nicht zur Fortführung dieser Untersuchungen.

4. Mangan. Dieses Metall schien darum als Anode gewisse Chancen zu bieten, weil man aus dem rein chemischen Oxydationsverfahren mit Kaliumpermanganat zur Annahme geneigt ist, eine Mangananode könne auch hier gewisse spezifisch günstige Einflüsse entfalten. Es gingen geringe Mengen des Metalls in Lösung, gaben zunächst Permanganat und später Braunstein. Das Mangan überzog sich bald mit einer festen Sulfamidkruste. Diese verhinderte die weitere Stromleitung. Bei der Aufarbeitung waren nur unbedeutende Mengen Saccharin nachweisbar.

Trotz diesen bescheidenen Anfangserfolgen wurde die Alkalikarbonatmethode nicht aufgegeben. Wenn irgendwo, so mussten hier neue Wege zur elektrochemischen Saccharinbildung zu finden sein.

B) *Mit Braunstein-Kohle und Platinanoden.*

a) Die elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids in Sodalösung mit Braunstein-Kohleanode.

War auch der Versuch der Saccharinbildung mit Manganelektrode fehlgeschlagen, so wurde doch die Hoffnung nicht aufgegeben, dass das Mangan in anderer Form als Anode wirksam sein könnte. Deshalb wurde eine Braunstein-Kohleelektrode, aus einem *Leclanché*-Element stammend, als Anode benützt.

Versuchsbedingungen:

Gefäss: Weithalsiger Rührkolben.

Elektrolyt: $^1/_{30}$ Mol. = 5,7 gr o-Toluolsulfamid suspendiert in 100 cm³ 2-n. Sodalösung.

Anode: Braunstein-Kohleplatte; (eingetauchte, arbeitende Oberfläche 27 cm²).

Kathode: Rotierender Bleikolben.

D_A: 0,037 Amp./cm²; I: 1 Amp.; T: 6 Stunden 15 Minuten; t: 60°.

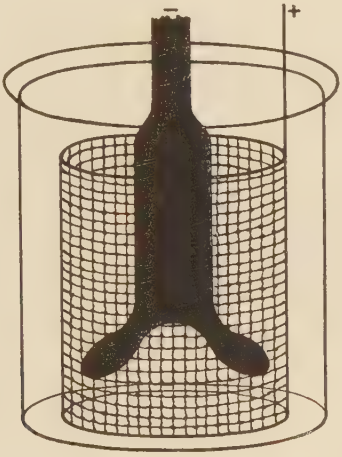
Bald nach Beginn stellte sich eine starke Korrosion der Anode ein, und die so losgelösten Kohle- und Braunsteinpartikel machten den Elektrolyten völlig undurchsichtig. Die Aufarbeitung ergab folgende Zahlen:

regeneriertes Sulfamid:	3,4 gr
Saccharinsilber:	0,77 gr
entspr. Saccharin	0,486 gr
Stoffausbeute:	*19,1%*
Stromausbeute:	*6,8%*

Dies günstige Resultat konnte den Anschein erwecken, eine gute elektrochemische Saccharindarstellung in Alkalikarbonat müsse an gewisse katalytisch wirkende Manganverbindungen gebunden sein. Die Folge beweist die Unrichtigkeit dieser Vermutung.

b) Die elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids in Alkalikarbonat mit Platinanode.[1][2])

Wegen der Wichtigkeit dieser Anordnung sei hier eine Apparaturskizze vorausgeschickt:



Die Versuchsbedingungen sind mit allen vorgenommenen Variationen aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

Tabelle zur elektrochemischen Saccharindarstellung Alkalikarbonat an Platinanode.

Bedingungen für Versuch 1:

Elektrolyt: 5,7 gr = $^1/_{30}$ Mol. o-Toluolsulfamid in 90 cm³ 2 n-Sodalösung.
Anode: Platindrahtnetz (Oberfläche 50 cm²) I: 2 Amp.
Kathode: Rotierender Bleikolben. (Kräftig rührend.)
D_A: 0,04 Amp./cm². T: 6 Stunden. t: 60° (Wasserbad).

(Variationen jeweilen bei den anderen Versuchen angegeben.)

[1]) Auch eine Palladiumanode scheint gleiche Resultate zu liefern.

[2]) In sämtlichen Kulturstaaten geschützt durch Patentgesuch No. 10656 beim Eidg. Amt für geistiges Eigentum. (31. Januar 1921, 13 U.)

Versuch No.	Sulfamid regeneriert gr	Saccharin gefunden gr	Stoffausbeute an Saccharin %	Stromausbeute an Saccherin %	Variationen	Bemerkungen
1	—	4,40	72,1	32,2	—	—
2	—	4,15	68,0	26,1	T = 7 Std.	—
3	0,5	4,36	78,3	43.5	T = 4½ Std.	—
4	—	2,78	45,6	20,4	K_2CO_3 statt Na_2CO_3	Braunfärbung
5	0,65	2,16	40,0	15,8	$KHCO_3$ statt Na_2CO_3	Braunfärb. noch tiefer
6	—	3,4	55,7	24,9	Pt – statt Pb – Kathode	—

Diese Versuche stellen in der organischen Elektrochemie gewiss einen Fortschritt dar. Es war bisher noch nicht gelungen, eine aliphatische Seitenkette mit einer fast 80-prozentigen Stoffausbeute elektrochemisch glatt zu oxydieren. Nunmehr sollte auch an andern Körpern diese glatte Oxydation möglich werden.

Blickt man auf das gesamte vorliegende Tatsachenmaterial, so bestätigt es wieder eine altbekannte Ansicht über die organische Elektrochemie: Nur bei richtiger Wahl sämtlicher Versuchsbedingungen gelingt es, eine Reaktion mit guten Ausbeuten in einem Sinn zu leiten. So lückenhaft Kap. II dieser Arbeit auch erscheinen mag, so war es, um zu diesem Enderfolg zu führen, wie übrigens auch Kap. I, absolut notwendig. Nur diese strenge Systematik konnte zum Ziel führen.

Beschreibung der einzelnen Versuche:

Versuch I verlief ohne jede Störung. Der Elektrolyt war am Ende völlig farblos und enthielt kein ungelöstes Sulfamid mehr. Er bestätigt die schon geäusserte Vermutung, dass die richtige Alkalinität für eine glatte Saccharinbildung von fundamentaler Bedeutung ist.

Versuch II lehrt, dass bei Aufwendung zu grosser Strommengen das gebildete Saccharin wieder zerstört wird.

Versuch III stützt in entgegengesetzter Richtung die bei II aufgestellte Behauptung. Sorgt man dafür, dass stets etwas Ausgangsmaterial unverändert bleibt, so gewährleistet das den Schutz des bereits gebildeten Saccharins und fördert maximale Ausbeuten.

Es könnte noch der Einwand erhoben werden, dass intermediär entstehendes Perkarbonat die Saccharinbildung hervorrufe.

Versuche IV und V widerlegen das; denn, da die Perkarbonatbildung[1]) aus Kaliumkarbonat über Kaliumbikarbonat prompter verläuft als aus Natriumkarbonat (Natriumperkarbonat ist noch nie in Substanz gefasst worden), so müsste auch die Saccharinbildung mit Kaliumkarbonat- oder Kaliumbikarbonatelektrolyten günstiger verlaufen. Das Gegenteil ist der Fall. Die Ausbeuten sind schlechter, und speziell beim Bikarbonat tritt tiefe Braunfärbung ein.

Es wurde auch probiert, rein chemisch o-Toluolsulfamid mit Kaliumperkarbonat zu Saccharin zu oxydieren. 3 gr Sulfamid wurden mit 16,5 gr Kaliumperkarbonat in 100 cm³ Wasser während 15 Stunden bei Zimmertemperatur kräftig gerührt. (Ein anderes Lösungsmittel kann wegen der leichten Zersetzlichkeit des Perkarbonats nicht angewendet werden). Keine Spur Saccharin war nachweisbar. Selbst nachdem das Gemisch zum Sieden erhitzt war, trat keine Reaktion ein.

Versuch VI endlich beweist die Wichtigkeit eines weiteren, die Saccharinbildung begünstigenden Faktors: Die Anwendung der Bleikathode. Bei sämtlichen Alkalikarbonatelektrolysen an Platinanode wurde auf dieser während des Stromdurchgangs eine feine Bleidioxydhaut beobachtet. Diese muss durch Spuren von der Kathode gelösten Bleis gebildet worden sein. Sie ist nur auf der polarisierten Anode haltbar, verschwindet augenblicklich beim Ausschalten des Stroms und ist, wie die Zahlen dieses Versuches beweisen, zur Erzielung guter Saccharinausbeuten wesentlich. Eine Bleidioxydanode selbst würde in der alkalischen Lösung stark korrodiert: das Bleidioxydhäutchen genügt aber für die Aufrechterhaltung des günstigen Oxydationspotentials an der Platinanode.

Das erhaltene Rohsaccharin schmilzt bei Anwendung von Soda als Elektrolyt bei *218—220°*, mit Kaliumkarbonat und Kaliumbikarbonat als Elektrolyt 2° tiefer. Durch einmaliges Umkristallisieren erhält man ein völlig reines Produkt vom Smp. *222°*. Auch der Mischschmelzpunkt mit reinem Handelssaccharin stimmt.

Theoretisch sollte nun die Kombination der Ammoniak- mit der Alkalikarbonatmethode eine weitere Verbesserung des Verfahrens bedingen. Diese Möglichkeit wurde durch den folgenden Versuch geprüft:

[1]) cf. *E. J. Constam* und *A. von Hansen*, Z. f. Elektroch. **3**, 137 ff. 445 ff. (1896/97).

c) Die elektrochemische Oxydation des o-Toluolsulfamids in ammoniakalischer Ammonkarbonatlösung an Platinanode.

Versuchsbedingungen:

Elektrolyt: $^1/_{30}$ Mol. = 5,7 gr Sulfamid in 80 cm³ 4-n Ammoniak plus 10 gr Ammonkarbonat.
Anode: Platindrahtnetz (Oberfläche 50 cm²).
Kathode: Rotierender Bleikolben.
D_A: 0,04 Amp./cm²; T: 7,5 Stunden. I: 2 Amp.
t: 40° (Durch höhere Temperatur würde das Ammonkarbonat zerstört).

Der Elektrolyt blieb völlig farblos und es wurde gefunden:

Regeneriertes Sulfamid	4,9 gr
Saccharin (Rohprodukt)	0,34 gr
Stoffausbeute	*39,5%*
Stromausbeute	*2%*

In der schlechten Stromausbeute erkennt man zugleich den Fehler in der ganzen Anordnung. Das Ausgangsmaterial wird, weil die Temperatur so niedrig gehalten werden muss und infolgedessen zu wenig in Lösung geht, zu schwach angegriffen. Es wird nun Saccharin gebildet und bleibt in Lösung; aber gerade weil es in Lösung vorliegt, wird das Saccharin der weitaus bessere Depolarisator als das ungelöste o-Toluolsulfamid. So wird das Saccharin zum Teil weiter oxydiert und die schlechten Stoffausbeuten sind auch erklärt.

Zusammenstellung der Resultate.

1. Das D. R. P. 85 491, „Verfahren zur Darstellung von Benzoësulfonimiden" (*von Heyden*), ist für eine elektrochemische Saccharindarstellung unbrauchbar. Bei der starken Ätzalkalinität, wie sie in der Patentbeschreibung festgelegt ist, wird o-Toluolsulfamid sozusagen quantitativ im Kern abgebaut. Nur Spuren Saccharins sind durch den süssen Geschmack undeutlich nachweisbar.

2. a) In saurem Elektrolyten entsteht Saccharin nur in untergeordneter Nebenreaktion. o-Toluolsulfamid und Saccharin werden zur Hauptsache am Stickstoff angegriffen. Dies führt zur Bildung von Sulfocarbonsäuren, vermutlich schon unter Abbau des Benzolkerns; denn es gelang weder die Isolierung von o-Sulfobenzoësäure noch die eines hydroxylierten Derivates. Die Identifizierung dieser Körper scheiterte teilweise an ihrer total amorphen Beschaffenheit, teilweise an den geringen Ausbeuten.

b) Die elektrochemische Oxydation von o-Toluolsulfosäure und p-Nitrotoluol-o-Sulfosäure führt nicht zu den entsprechenden Carbonsäuren. Dies ist eine Stütze für die laut a) gefundenen Tatsachen, dass auch o-Toluolsulfamid und Saccharin nach Angriff des Stickstoffs nicht die zu erwartenden aromatischen Carbonsäuren liefern.

c) Der Angriff des Sulfamido-, resp. -imidostickstoffs wurde am Benzolsulfamid, o-Toluolsulfamid und Saccharin systematisch untersucht. Es findet in saurer Lösung Oxydation statt, indem ein Teil des Stickstoffs elementar entweicht, ein anderer als Ammoniak auftritt und ein kleiner dritter Teil wahrscheinlich Hydroxylaminderivate bildet. Auf diesen Kenntnissen basierend gelang

d) die elektrochemische Saccharindarstellung in ammoniakalischer Lösung mit einer Saccharinausbeute von gegen 45%.

Dabei wurde neben der speziellen Wichtigkeit des Ammoniaks für den Schutz des organisch gebundenen Stickstoffs schon die generelle Bedeutung erkannt; welche für eine gute Saccharinausbeute die richtige Alkalinität des Elektrolyten hat.

3. In schwachem Alkalikarbonat als Elektrolyt ist Saccharin in guter Ausbeute darstellbar, und zwar wird es

a) an Braunstein-Kohleanode in einer Stoffausbeute von gegen 20%,

b) an Platinanode in einer Stoffausbeute von gegen 80% fast chemisch rein erhalten. Reaktionsbegünstigend wirkt hier eine Bleikathode. Es gehen von der Kathode geringe Bleimengen in Lösung und scheiden sich auf der polarisierten Anode als Bleidioxyd ab.

Das Verfahren ist rein elektrochemisch. Der Einwand, es bilde sich intermediär Perkarbonat, ist experimentell widerlegt und von der Hand zu weisen.

c) Die Kombination der Ammoniak- mit der Alkalikarbonatmethode, ausgeführt durch einen Versuch in ammoniakalischer Ammonkarbonatlösung, gibt nur gegen 40% Saccharin. Schuld daran ist die niedere Temperatur, die eingehalten werden muss, um die Zerstörung des Ammonkarbonats zu verhüten. Sie verunmöglicht die genügende Löslichkeit des o-Toluolsulfamids und macht das gebildete Saccharin zum Hauptdepolarisatoren.

4. Die elektrochemische Saccharindarstellung ist somit in erster Linie eine Frage der Reaktion des Elektrolyten. (Alkalikarbonat, Ammoniak.) Reaktionsbegünstigend wirken eine Platinanode und eine Bleikathode.

VITA.

Ich, *Hans Löwe*, von Basel, wurde am 25. April 1899 als Sohn des Kaufmanns *Bernhard Löwe* und dessen Ehefrau *Toni* geb. *Leipziger* in Hamburg geboren. Dort besuchte ich zunächst die Knaben-Vorschule *H. Thedsen* und trat nach der Übersiedlung meiner Eltern nach Basel im Jahre 1908 in die hiesige Primarschule über. Im Jahre 1909 bezog ich das Basler Gymnasium. Im Frühjahr 1917 erhielt ich dort das Maturitätszeugnis und immatrikulierte mich im darauffolgenden Sommersemester an der Universität Basel, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Ich arbeitete zuerst in der Anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Dr. *F. Fichter* und bestand im Herbst 1918 das anorganische und physikalisch-chemische Vorexamen. Im darauffolgenden Wintersemester belegte ich bei Herrn Prof. Dr. *H. Rupe* das organische Praktikum. Im Sommermester 1919 studierte ich an der Universität Genf. Dort hatte ich Gelegenheit, in dem unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. *A. Pictet* stehenden Institut meine organisch-präparativen Erfahrungen gründlich zu vervollständigen. Im Herbst des gleichen Jahres nach Basel zurückgekehrt, bestand ich das organische Vorexamen.

Seit dem 1. September 1919 war ich in der Anorganischen Abteilung der Chemischen Anstalt bei Herrn Prof. Dr. *F. Fichter* mit der Ausführung der vorliegenden Arbeit beschäftigt. Sie fand im Februar 1921 ihren Abschluss. Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. *F. Fichter*, für seine Anregungen, Ratschläge und das Wohlwollen, das er mir stets bewiesen hat, meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Während meiner Studienzeit besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

in Basel: *St. Bauer, A. L. Bernoulli, E. Bernoulli, F. Fichter, A. Hagenbach, J. Landmann, R. Michels, P. Ruggli, H. Rupe, H. Veillon, G. Wolff, H. Zickendraht.*

in Genf: *Ph.-A. Guye, A. Kaufmann, A. Pictet, S. Reich* †.

Allen diesen Herren sei für ihre Bemühungen bestens gedankt.